

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217350

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C07C 57/07  
C07C 57/075

(21)Application number : 10-326885

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1998

(72)Inventor : SHIMIZU TOYOMITSU  
MORIYA OSAMU  
SHIGEMATSU KUNIIHIKO  
MATSUSHITA RYUJI

(30)Priority

Priority 09314974 Priority 17.11.1997 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of producing acrylic acid stably for a long period of time without stopping the operation, by reducing a polymer deposit in an azeotropic dehydrating column, a low-boiling distillation column and a column for manufacturing the product.

SOLUTION: In the method for producing acrylic acid by subjecting an acrylic acid-containing aqueous solution obtained by catalytic vapor-phase oxidation of propylene and/or acrolein to azeotropic dehydration treatment to separate acrylic acid, before the azeotropic dehydration treatment, the acrylic acid-containing aqueous solution is distilled. In this case, one or more selected from the group consisting of ammonia, a primary and a secondary amines, a hydrazine, urea and their salts are added to the acrylic acid-containing aqueous solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3031365

[Date of registration] 10.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217350

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 57/07  
57/075

C 0 7 C 57/07  
57/075

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-326885

(22) 出願日 平成10年(1998)11月17日

(31) 優先権主張番号 特願平9-314974

(32) 優先日 平 9 (1997)11月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(72) 発明者 清水 豊満

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 守谷 修

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 重松 邦彦

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造するに際し、共沸脱水塔や低沸蒸留塔さらには製品化塔における重合付着物を軽減し、長期に、操業を停止することなく安定してアクリル酸を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造する方法に於いて、共沸脱水処理前にアクリル酸含有水溶液を蒸発処理し、得られたアクリル酸含有蒸気を共沸脱水処理する。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を、共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造する方法に於いて、共沸脱水処理前にアクリル酸含有水溶液を蒸発処理し、得られたアクリル酸含有蒸気を共沸脱水処理することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項2】 アクリル酸含有水溶液にアンモニア、第1級および第2級のアミン類、ヒドラジン類、尿素又はこれらの塩よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を添加することを特徴とする請求項1記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項3】 アミン類がトリエチレンテトラミンであることを特徴とする請求項2記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項4】 アミン類がジエチレントリアミンであることを特徴とする請求項2記載のアクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレンやアクロレインの接触気相酸化により得られるアクリル酸含有水溶液から、重合を防止しつつアクリル酸を分離するアクリル酸の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アクリル酸は、現在工業的にはプロピレンおよび／またはアクロレインの接触気相酸化によって製造されている。接触気相酸化は分子状酸素及び水蒸気の存在下に固体触媒を用いて実施されるため、通常酸化生成物はアクリル酸含有水溶液の状態として得られる。

【0003】該アクリル酸含有水溶液はアクリル酸の他、酢酸、蟻酸、ホルマリン、フルフラール、アクロレイン、アセトアルデヒド、プロピオン酸、マレイン酸、ベンズアルデヒド、プロトアネモニン等の副生成物を数多く含有している。

【0004】このようなアクリル酸含有水溶液からアクリル酸を回収するには、まず、アクリル酸含有水溶液から水を除去する必要がある。アクリル酸含有水溶液から水を除去する方法としては、ケトン、酢酸エステル、酪酸エステル、芳香族炭化水素などの溶剤を用いた溶剤抽出法（例えば特公昭46-18728号公報、特公昭49-34966号公報、特開昭48-62712号公報、特開昭49-5915号公報等）や、トルエン、メチルイソブチルケトンなどの水と共沸する溶剤を用いた共沸脱水法（例えば特開昭49-7216号公報、特公昭63-10691号公報、特開平3-181440号公報、特公昭41-11247号公報等）が知られているが、近年、プロピレンおよび／またはアクロレインの接触気相酸化触媒の性能向上および酸化条件の改善等に

よりアクリル酸含有水溶液中のアクリル酸濃度が40～70重量%と著しく高められた事もあり、経済的理由より、共沸脱水法が主流となってきた。

【0005】しかしながら、数多くの副生成物を含有するアクリル酸含有水溶液を直接脱水塔へ供給して蒸留により脱水する場合、アクリル酸は熱、光、過酸化物、アルデヒド類の不純物等によって容易に重合を起こす性質を有しているため、多量の重合物が発生し、これら重合物が蒸留塔リボイラー伝熱面に付着し伝熱性能の低下をもたらすばかりでなく、蒸留塔の閉塞を起こし、操業を停止せざるを得ない等の状況を呈することが知られている。それ故、重合をいかに抑制するかが工業的には極めて重要である。

【0006】従来、アクリル酸の重合防止法の1つとして、アクリル酸含有液に重合防止剤を添加することが、古くから提案され実施されている。代表的な重合防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類、フェノチアジン、ジフェニルアミン等のアミン類、ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅塩、酢酸マンガン等のマンガン塩、ニトロ化合物、ニトロソ化合物等が知られている。そして、これらの重合防止剤は単独あるいは組み合わせで用いたり、或いは分子状酸素含有ガスと併用する等して使用されている。

【0007】また、近年ではアクリル酸の重合特性が重要な因子となる高吸水性樹脂および高分子凝集剤製造用の用途に於いてアルデヒド等の不純物が問題となることより（1）アルデヒド類を含有する粗製アクリル酸に、芳香族アミン、脂肪族アミン、その他アミド、イミン、イミド、ポリアミン等のアミン類を添加した後、蒸留を行い、アルデヒド類をアクリル酸から除去するアクリル酸の精製方法（特公昭48-31087号公報）、

（2）プロピレン及び／又はアクロレインの接触酸化反応により得られるアクリル酸にアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン又はこれらの塩よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を添加するアクリル酸の重合防止法及び／又はアクリル酸中に含まれるアルデヒド類の分解法（特開昭50-50314号公報）、（3）プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸を、ヒドラジン類化合物またはアミン類化合物を吸着させたモレキュラーシーブにて処理し、アクリル酸中に含まれているアルデヒド類を分解除去するアクリル酸の精製方法（特開昭56-18934号公報）、（4）アルデヒドで汚染されたアクリル酸に、第1級アミンおよび／またはその塩に加えて、少なくとも1種の有機スルホン酸および／またはその塩を添加し、この混合物からアクリル酸を蒸留により分離するアクリル酸の精製方法（特開平7-149687号公報）、（5）プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られたアク

(3)

リル酸含有酸化生成液を共沸脱水処理したのち、脱アルデヒド剤を添加してアクリル酸を蒸留精製するに当たり、共沸脱水処理液に、脂肪族アミン、複素環式アミン及び芳香族モノアミンの中から選ばれた少なくとも一種のアミン類と脱アルデヒド剤とを添加するアクリル酸の製造方法（特開平9-208515号公報）等が提案されている。

【0008】これらの方法はアクリル酸中に含まれる微量アルデヒド類の除去のためアミン類を添加した後、該液を蒸留することによって、アルデヒド類の少ないアクリル酸を得るものであったり、アルデヒド類を含有するアクリル酸をアミン類化合物を吸着させたモレキュラーシーブにて処理するものに関するものである。しかしながら、アルデヒド類を含有するアクリル酸にアミン類を添加して直接蒸留すると、蒸留塔で重合が生じ易いことやタール状物質が生成する等の問題がある。また、アミン類化合物を吸着させたモレキュラーシーブにて処理する場合、モレキュラーシーブの寿命等の問題があり、必ずしも経済的方法とはいいがたい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造する方法に於いて、いかに重合を防止して、該アクリル酸含有水溶液より水を除去する共沸脱水塔、更には得られるアクリル酸に含有される酢酸等の不純物を除去するための低沸蒸留塔やマレイン酸等の高沸不純物を除去し製品であるアクリル酸を得るための製品化塔での重合付着物を軽減し、長期に操業を停止することなく安定してアクリル酸を製造し得る方法を提供するかにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる事情下に鑑み、本発明者等はプロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造する方法に於いて、共沸脱水塔や更には共沸脱水塔より得られたアクリル酸中に含有される不純物を除去するための蒸留塔で発生する重合付着物を軽減するべく鋭意検討した結果、該アクリル酸水溶液を直接共沸脱水塔へ供給しないで、一旦、蒸発させて得られるアクリル酸含有蒸気を共沸脱水塔へ供給して共沸脱水する場合には、上記課題が解決し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液を共沸脱水処理してアクリル酸を分離し、アクリル酸を製造する方法に於いて、共沸脱水処理前にアクリル酸含有水溶液を蒸発処理し、得られたアクリル酸含有蒸気を共沸脱水処理することを特徴とするア

クリル酸の製造方法を提供するにある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施に際しては、プロピレンおよび／又はアクロレインの接触気相酸化によって得られるアクリル酸含有水溶液が用いられる。該アクリル酸含有水溶液はプロピレンの一段酸化法によって得られるものであってもよく、二段酸化法によって得られるものであってもよく、更には生ガス循環方式によるものでも良く排燃ガス循環方式によるものであっても良い。

10 【0013】プロピレンおよび／又はアクロレインを水蒸気の存在下に固体触媒を用いて分子状酸素にて接触気相酸化するとアクリル酸、水の他に各種アルデヒド類、各種有機酸類が生成するアクリル酸含有水溶液の主な組成は、用いる触媒の種類や反応条件などによって異なるが、アクリル酸40～70重量%、水20～56重量%、酢酸2～10重量%程度である。

【0014】本発明においては、該アクリル酸含有水溶液を従来法の如く、直接、共沸脱水処理するのではなく、まず蒸発器にて蒸発処理し、得られるアクリル酸の20 含有蒸気を共沸脱水処理することを特徴とするものである。本発明に於いて使用する蒸発器の形式には特に制限はないが、通常、濡壁塔方式、強制循環方式のものが使用される。また蒸発操作圧力にも特に制限はないが、発生した蒸気を次の共沸脱水塔へ導く必要があるため、共沸脱水塔の操作圧力よりも若干高めで操作することが好ましい。蒸発器は1段もしくは多段で用いられる。アクリル酸の回収率を上げるためには多段にすることが好ましい。蒸発器での蒸発率については、少なくとも90%以上とすることが好ましい。蒸発器の缶残液はダイマー30 分解等のアクリル酸回収工程に供給し、アクリル酸を回収することが好ましい。

【0015】蒸発操作においては、従来アクリル酸の重合防止剤として知られているハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類、フェノチアジン、ジフェニルアミン等のアミン類、ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅塩、酢酸マンガン等のマンガン塩、ニトロ化合物、ニトロソ化合物等を添加し、更に分子状酸素含有ガスを吹き込むことが好ましい。

【0016】更に、本発明の効果をより高めるためには、40 は、アクリル酸含有水溶液を蒸発させる前に、該アクリル酸含有水溶液にアンモニア、第1級アミン類、第2級アミン類、ヒドラジン類、尿素又はこれらの塩よりなる群から選ばれた1種または2種以上を添加するのが望ましい。特にトリエチレンテトラミンやジエチレントリアミンを添加するのが好ましい。第1級アミン類、第2級アミン類としてはエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクチルアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、トリエチレン50 ペンタミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジア

(4)

ミン等の脂肪族アミン類、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン等の脂環式アミン類、フェニレンジアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。ヒドラジン類としては、ヒドラジン、フェニルヒドラジン等が挙げられる。

【0017】アクリル酸含有水溶液にアンモニア、第1級アミン類、第2級アミン類、ヒドラジン類、尿素又はこれらの塩よりなる群から選ばれた1種または2種以上を添加する場合には、これらの化合物を該アクリル含有水溶液に対し約10～1000ppm程度添加すればよい。添加温度は通常約10～約100℃程度、好ましくは約30～80℃の範囲である。更に、接触時間は特に制限はないが約5～約150分程度である。添加位置についても、特に制限はないが、プロピレンおよび／又はアクロレインの接触気相酸化ガスの吸収塔缶液或いはアクリル酸含有水溶液タンクが好ましい。混合方法は添加物とアクリル酸含有水溶液とが十分混合されれば良く、例えば、スタティックミキサー、ラインミキサー、攪拌機、ポンプ循環ラインを有するアクリル酸含有水溶液貯蔵タンク等が挙げられる。

【0018】次に、得られたアクリル酸含有水溶液の蒸気を共沸脱水塔へ導き、主として水を除去する。この共沸脱水塔での処理方法については特に制限はなく、従来、アクリル酸の製造において慣用されている方法を用いることができる。例えば、共沸剤としてトルエン、メチルイソブチルケトン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン及びこれらの混合物などを用い、約100～約200 Torr程度の真空中で共沸脱水を行う。この共沸脱水塔で処理することによって、共沸脱水塔塔底液中の水分濃度は通常1000ppm以下となる。他方、共沸脱水塔の塔頂からは、水、酢酸、共沸剤、低沸点物のアルデヒド類が留去される。水と共沸剤は相互に溶解しないことが望ましく、留出液の水相は系外へ導き、一方油相は還流液として共沸脱水塔へもどされ循環使用される。

【0019】共沸脱水塔の缶出液は、次いで、通常、低沸分離塔に導き、水、酢酸、共沸剤などの低沸点物を除去する。低沸分離塔の缶出液は必要に応じて更に蒸留精製して製品としてのアクリル酸を得る。他方、低沸分離塔の留出液中に含まれるアクリル酸、共沸剤、酢酸は更に蒸留して酢酸等を分離した後、アクリル酸及び共沸剤はアクリル酸含有液として共沸脱水塔或いは低沸分離塔等の前工程に導き、回収してもよい。

【0020】

【発明の効果】以上詳述した本発明によれば、従来一般的に行われているアクリル酸水溶液を直接共沸脱水塔へ供給し脱水蒸留をする場合には、共沸脱水塔の回収部およびリボイラーにおいて重合物の生成や、タール状物質の生成が顕著であり、長期安定運転が困難であるが、本発明の如く、蒸留装置前に蒸発装置をもちいる場合には

共沸脱水塔での蒸留付着物は著しく減少し、充填塔やシーブトレイ等、さらには熱源供給装置としてのリボイラーの伝熱面等、複雑な構造物に付着した重合物の除去頻度が減少すると共に、該蒸発装置は蒸留装置に比較し装置構造が簡単で、設備費も廉価であることより、蒸発器を2系列設置して重合物等が器壁に付着すれば切り替えて使用すればよく、その場合においても、停止中の蒸発器はアルカリ洗浄或いはジェット洗浄等の方法により容易に除去し得る。また、共沸脱水塔塔底液を更に蒸留する低沸分離塔、さらには製品化塔の蒸留付着物も減少し得るので、その産業上の利用価値は頗る大である。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが本発明は、これらの実施例によってなら限定されるものではない。

【0022】実施例1

プロピレンの2段接触気相酸化により得られた、アクリル酸55重量%、水41重量%、酢酸3重量%、その他不純物としてアクロレイン、ホルマリン、フルフラール、アセトアルデヒド、プロピオン酸、マレイン酸、ベンズアルデヒド、プロトアネモニン等をそれぞれ数10ppm～数1000ppm含有するアクリル酸含有水溶液を、2m<sup>2</sup>の濡壁式蒸発器に50kg/Hrの速度で供給し、1.1kg/cm<sup>2</sup>の飽和スチームにて加熱し、発生した蒸気を直接共沸脱水塔に供給した。濡壁式蒸発器の缶液は、ポンプにて該蒸発器へ循環させる方式とし、一部の缶液はポンプにて系外へ抜き出した。該蒸発器の缶にも空気を吹き上げ蒸気に対して0.3容量%供給した。又、蒸発器に缶液中のハイドロキノンとジブチルジチオカルバミン酸銅濃度がそれぞれ約2000ppm、100ppmとなるよう重合禁止剤を供給した。

【0023】一方、次工程である共沸脱水蒸留塔は内径200mmのステンレス製で、蒸留塔内には0Pのカスケードミニリング（ドット・ウェル社製）が濃縮部に5m、回収部に2m充填され、塔底部に2m<sup>2</sup>のリボイラー、塔頂部には4m<sup>2</sup>のコンデンサーが設置され、コンデンサーの出口は真空調整装置に接続され構成されており、共沸剤としてはトルエンを用い、缶液中のトルエン濃度が17重量%となるよう還流ラインより供給した。リボイラーは1.1kg/cm<sup>2</sup>の飽和スチームにて加熱し、加熱量の調整はスチーム量により制御した。塔頂部のコンデンサーで凝縮された留出液はデカンターで静置分離した後、共沸剤相は全量還流し、水相は系外へ抜き出した。また、塔底液は液面が一定となるようにポンプで抜き出し後述の低沸分離塔原料に用いた。該共沸脱水蒸留塔に於いては塔頂圧力を150mmHgに制御し、塔頂より重合禁止剤として、フェノチアジン、ジブチルジチオカルバミン酸銅を塔底液中の濃度がそれぞれ約200ppm、100ppmとなるように供給した。又、リボイラーには空気を吹き上げ蒸気に対して0.3

(5)

容量%供給した。

【0024】このようにして、蒸発器及び共沸脱水蒸留塔の運転を23日間継続し行った。この時の共沸脱水塔の塔頂温度は約45℃、塔底温度は約80℃、デカンターの水相の抜き出し量は21kg/Hrで、その組成は水95重量%、酢酸4重量%、アクリル酸0.1重量%であった。共沸脱水塔の塔底からの抜き出し量は31kg/Hrで、水0.05重量%、酢酸2重量%、アクリル酸80重量%、トルエン17重量%及び重合禁止剤等が含まれていた。又、蒸発器の缶液抜き出し量は3kg/Hrで、缶液には水10重量%、アクリル酸（ダイマー含み）70重量%、酢酸4重量%及び重合禁止剤等の高沸物が含まれていた。23日間連続運転した後、蒸発器および共沸脱水塔を停止して解体点検したところ、蒸発器内面に僅かの重合物らしき物の付着と回収部にほんの僅かの黒いタール状物質の付着が見られた。リボイラーにも僅かの付着物が見られた。各部位の重合物を約80℃、2時間真空乾燥し、乾燥重量を測定した。その測定結果を表1に示す。

【0025】次に、共沸脱水塔の塔底より抜き出された液を用い、供給速度300g/Hrで低沸分離塔に供給し低沸点物を蒸留分離した。低沸分離塔は、蒸留塔部が内径30mmのガラス製円筒で、底部にはリボイラーとして2リットルのフラスコが、塔頂部にはコンデンサーが設置されており、コンデンサーの出口は真空調整装置に接続され、蒸留塔の濃縮部、回収部には3mmのステンレス製ディクソンパッキングがそれぞれ15cm、60cm充填されている。塔頂部のコンデンサーで凝縮された留出液にフェノチアジン、ジブチルジチオカルバミン酸銅濃度がそれぞれ約200ppm、33ppmとなるよう重合禁止剤をトルエンに希釈し供給した後、該留出液の一部は低沸分離塔の還流液として用い、残りの留出液は系外へ抜き出した。リボイラーであるフラスコの加熱はオイルバスにて行い、留出量の調整はオイルバス温度にて行った。また塔底のフラスコに空気を吹き上げ蒸気に対して0.3容量%吹き込んだ。フラスコ内の液面はフラスコよりポンプで塔底液を抜き出すことにより一定に保った。低沸分離塔の運転は塔頂圧力70mmHg、還流比を4に制御し、塔頂温度は約63℃、塔底温度は約82℃で23日間継続した。留出液の抜き出し量は100g/Hrで、その組成は酢酸6重量%、アクリル酸40重量%、トルエン54重量%であった。低沸分離塔の塔底からの抜き出し量は200g/Hrでアクリル酸98重量%、トルエン数ppm、酢酸200ppm及び高沸点物や重合禁止剤等が含まれていた。23日間連続運転した後、低沸分離塔を停止して解体点検したところ、濃縮部の充填物であるデクソンパッキングの重量が0.35g増加していた。回収部の充填物重量も0.3

5g増加していた。リボイラーであるフラスコの重量も0.10g増加していた。しかしながら、いずれの部位も目で確認できるほどの重合物の発生は認められなかった。

【0026】次に低沸分離塔の塔底より抜き出された液を400g/Hrの供給速度で製品化塔（高沸分離塔）に供給し、製品としてのアクリル酸を回収した。製品化塔としては、蒸留塔部が内径30mmのガラス製円筒で、底部にはリボイラーとして2リットルのフラスコが、塔頂部にはコンデンサーが設置されており、コンデンサーの出口は真空調整装置に接続され、蒸留塔の濃縮部、回収部には3mmのステンレス製ディクソンパッキングがそれぞれ30cm、10cm充填されているものを用いた。塔頂部のコンデンサーで凝縮された留出液にはフェノチアジンを約200ppmとなるよう供給し、該留出液の一部は製品化塔の還流液として用い、残りの留出液は系外へ抜き出した。フラスコの加熱及び空気の吹き込みは低沸分離塔と同様に実施しフラスコ内の液面はフラスコよりポンプで塔底液を抜き出すことにより一定に保った。製品化塔の運転は塔頂圧力は75mmHg、還流比1に制御し、塔頂温度は約79℃、塔底温度は約88℃で10日間継続した。

【0027】製品化塔の留出液の抜き出し量は350g/Hrで、その組成はアクリル酸99%以上、水0.1%以下、酢酸300ppm以下及びその他アルデヒド類100ppm以下であった。塔底からの抜き出し量は50g/Hrで、アクリル酸の他に高沸点物や重合禁止剤等が含まれていた。10日間連続運転した後、製品化塔を停止して解体点検したところ、濃縮部の充填物であるディクソンパッキングの重量が0.15g増加し、回収部の充填物重量も0.10g増加していた。リボイラーであるフラスコの重量も0.13g増加していた。しかしながら、いずれの部位も目で確認できるほどの重合物の発生は認められなかった。

#### 【0028】実施例2

アクリル酸含有水溶液にトリエチレントトラミンを500ppm添加した以外は実施例1と同様に各種蒸留を実施した。その結果を表1に示す。

#### 【0029】実施例3

アクリル酸含有水溶液にジエチレントリアミンを500ppm添加した以外は実施例1と同様に各種蒸留を実施した。その結果を表1に示す。

#### 【0030】比較例1

アクリル酸含有水溶液を蒸発器を通さず、直接、共沸脱水塔へ液状で供給した以外は実施例1と同様に各種蒸留を実施した。その結果を表1に示す。

#### 【0031】

#### 【表1】

(6)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
共沸脱水塔の 付着重合物量 (g)	リボイラー部	0.80	0.29	0.48	3.60
	回収部	64.4	54.2	55.9	146.9
	濃縮部	0.00	0.00	0.00	0.00
低沸分離塔の 付着重合物量 (g)	缶	0.10	0.05	0.06	0.35
	回収部	0.35	0.11	0.17	1.04
	濃縮部	0.35	0.11	0.11	1.04
製品化塔の付 着重合物量 (g)	缶	0.13	0.03	0.05	0.40
	回収部	0.10	0.05	0.05	0.25
	濃縮部	0.15	0.05	0.08	0.55

---

 フロントページの続き

20

(72)発明者 松下 竜二

 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内